复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第2期 4月 2014年
Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0255-08

石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能

周 琪[1]，钟永辉[1,2]，陈 星[3]，王 岩[1,2]，刘 平[3]，吴玉程*[1,2]

（1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院，合肥 230009；2. 安徽省先进功能材料与器件重点实验室，合肥 230009；
3. 中国科学院 合肥物质科学研究院，纳米材料与环境检测实验室，合肥 230031）

摘 要： 以氧化石墨烯(GO)和钛酸四丁酯($Ti(OBu)_4$)作为初始反应物，采用乙醇溶剂热法合成了石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料，并利用 XRD、FE-SEM、TEM、RAMAN 和 XPS 等手段对石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的晶体结构、形貌及元素形态等性质进行了表征，同时将复合材料应用于光催化降解甲基橙溶液，进行光催化性能评价。结果表明：$Ti(OBu)_4$ 在乙醇溶剂中通过化学静电引力吸附到 GO 表面，经过溶剂热反应，GO 被还原成石墨烯的同时，石墨烯的表面负载生长锐钛矿 TiO_2 颗粒。随着溶剂热反应时间的延长，GO 表面的活性基团减少，还原更加彻底，同时 TiO_2 晶粒有一定的增大趋势；与纯 TiO_2 相比，石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料光催化活性明显提高，石墨烯含量对复合材料的光催化活性有直接的影响。

关键词： TiO_2；石墨烯；溶剂热法；复合材料；光催化

中图分类号： O614.41+1 **文献标志码：** A

Preparation and photocatalytic activity of graphene/nano TiO_2 composites

ZHOU Qi[1], ZHONG Yonghui[1,2], CHEN Xing[3], WANG Yan[1,2], LIU Ping[3], WU Yucheng*[1,2]

(1. School of Materials Science and Engieering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei 230009, China;
3. Laboratory of Nanomaterials and Environmental Detection, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Using graphene oxide (GO) and tetrabutyl orthotitanate ($Ti(OBu)_4$) as raw materials, the graphene/nano TiO_2 composites were synthesized via a solvothermal reaction in ethanol solvent. The crystal structure, morphology and element form of graphene/nano TiO_2 composites were characterized by XRD, FE-SEM, TEM, RAMAN and XPS. And the photocatalytic activity of graphene/nanoTiO_2 composites was investigated by the photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous solution. The results show that $Ti(OBu)_4$ molecules are uniformly grafted on GO by chemisorption in ethanol solvent, both of the reduction of GO and deposition of anatase TiO_2 nanoparticles on GO are achieved during the solvothermal process. With prolongation of solvothermal reaction, the content of active groups on GO quickly decreases, so GO is reduced more firmly. Meanwhile, the size of TiO_2 crystal particles increases with the prolongation of solvothermal reaction. Compared to pure TiO_2, the graphene/nano TiO_2 composites exhibit higher photocatalytic activity, and the graphene ratios in composites have direct impact on the photocatalytic activity.

Keywords: TiO_2; graphene; solvothermal reaction; composites; photocatalysis

TiO_2 是一种功能多样、应用广泛的无机半导体材料，具有锐钛矿型、金红石型和板钛型 3 种晶型，其形貌更是多样，合成可控[1-2]。由于 TiO_2 化学性质稳定、无毒，因此在光催化降解、光催化裂解水、锂离子电池和染料敏化太阳能电池等领域都具有较好的应用前景[3-5]。半导体光催化反应是指半导体材料在光激发下产生光生空穴 h^+ 和光生电子 e^-，进而与吸附在催化剂表面的物质发生一系

收到初稿日期： 2013-05-27；**收到修改稿日期：** 2013-09-22；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:56
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1256.009.html
基金项目： 国家自然科学基金(51202052，91023030)；安徽省自然科学基金(1308085QE87)
通讯作者： 吴玉程，教授，博士生导师，研究方向为纳米功能材料、金属基复合材料。 E-mail:ycwu@hfut.edu.cn

列化学反应。半导体 TiO_2 在光催化应用中，由于 TiO_2 中的光生电子与光生空穴容易复合，寿命极短，使光催化活性不高。为了克服以上的缺陷，科研工作者对 TiO_2 进行了不同的改性研究，如贵金属沉积、复合半导体、非金属离子掺杂和金属离子掺杂等[6-10]。

近年来，有研究将纳米碳材料与 TiO_2 复合形成复合材料，兼顾了碳材料优异的导电与光学性能和 TiO_2 材料优异的光催化性能。石墨烯，一种由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状新型碳材料，自 2004 年被发现以来，由于其具有优异的导电、导热、力学以及光学性能，使其成为新的研究热点，并被广泛应用于光催化、电子器件和微纳传感器等领域[11-12]。由于石墨烯的优异特性，许多科研人员对石墨烯基复合材料的制备方法及光催化性能进行了研究[13-15]。利用石墨烯的高导电性，在石墨烯与 TiO_2 复合后，可延长光生电子与光生空穴的寿命，提高光催化活性，同时可以调控 TiO_2 的禁带宽度[16-21]，以上研究均表明，石墨烯可作为很有潜力的光催化剂 TiO_2 的载体。

本文中采用溶剂热法，以氧化石墨烯(GO)和钛酸四丁酯($Ti(OBu)_4$)为原料，制备了不同石墨烯含量的石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料。运用 XRD、FE-SEM、TEM、RAMAN 和 XPS 等手段研究了溶剂热反应时间对复合结构的影响，同时以甲基橙为模拟有机污染物，评价了不同反应条件下制备的复合物的光催化性能，讨论了不同石墨烯含量对复合物的光催化性能的影响。

1　实验方法

1.1　化学试剂

实验采用的化学试剂为 $Ti(OBu)_4$、鳞片石墨、高锰酸钾、硝酸钠、浓硫酸、双氧水、无水乙醇和甲基橙等(试剂均为化学纯)，所有实验用水均为去离子水。

1.2　材料的制备

1.2.1　GO 的合成

采用 Hummers 氧化法合成 GO。具体过程如下：在冰浴条件下，将 0.5 g 鳞片石墨和 0.5 g 硝酸钠加入到 250 mL 的三口烧瓶中，小心地倒入 23 mL 浓硫酸，随后缓慢地加入 3 g 高锰酸钾，磁力搅拌 30 min；随后将反应液的温度提高到 35 ℃，待搅拌 2 h 后，将 46 mL 去离子水缓慢地滴入到烧瓶中；去离子水添加完毕后，将烧瓶温度快速升温至 90 ℃，高温下搅拌 30 min；最后再加入 100 mL 去离子水，终止反应，同时加入 3 mL 双氧水(30 wt%)，此时反应液呈亮黄色；随后过滤，用去离子水清洗多次后，将所获产物分散于 100 mL 水中，超声 2 h，将氧化石墨剥离成 GO；进一步将剥离好的 GO 过滤，随后在真空干燥箱中 60 ℃下干燥。

1.2.2　石墨烯负载 TiO_2 复合结构

利用溶剂热法可以获得石墨烯负载 TiO_2 复合物，具体如图 1 所示。为了研究溶剂热反应时间对复合物结构的影响，将 20 mg GO 分散于 50 mL 无水乙醇中，超声 1 h 使 GO 在乙醇中分散均匀；随后在搅拌的条件下，将 3 mL $Ti(OBu)_4$ 缓慢地滴入 GO 乙醇溶液中，搅拌 0.5 h 后，将混合液转移到聚四氟乙烯内胆中，装入不锈钢反应釜中，在 180 ℃下保温不同时间(分别是 3 h，6 h，12 h)。将溶剂热反应的产物取出，先用乙醇清洗 2 次，随后再用去离子水清洗 2 次，将最终获得产物在真空干燥箱中 60 ℃下干燥。

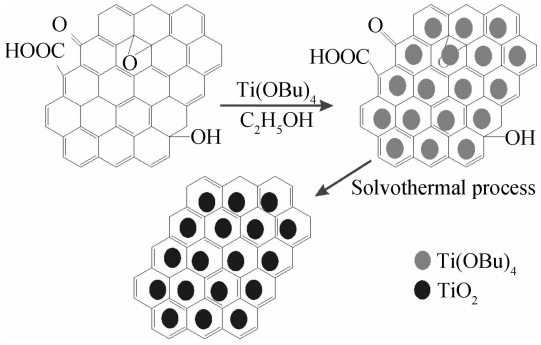


图 1　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料溶剂热法制备示意图

Fig. 1　Preparation diagram of graphene/nano TiO_2 composites by solvothermal process

为了进一步研究 GO 含量对复合物结构性能的影响，维持溶剂热反应时间 6 h，变化初始 GO 的含量(4 mg，10 mg，40 mg)，其他实验过程如前。表 1 为不同石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备参数。表中，溶剂热反应产物标记为 xGO-y，其中，x 为反应中 GO 的质量(mg)，y 为溶剂热反应时的保温时间(h)。

1.3　表　征

样品的晶体结构采用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定(Cu 靶，λ = 0.154 nm)，根据 Scherrer 公式，计算了实验样品的粒径：

$$D = 0.89\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (1)$$

式中：λ 为入射 X 射线的波长；β 为衍射峰的半高宽；θ 为衍射角。

表 1　不同石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备参数

Table 1　Preparation parameters of different graphene/nano TiO_2 composites

Sample	GO content/mg	The content of $Ti(OBu)_4$/mL	Reacting time/h
20GO－8 h	20	3	3
20GO－6 h	20	3	6
20GO－12 h	20	3	12
4GO－6 h	4	3	6
10GO－6 h	10	3	6
40GO－6 h	40	3	6

样品的微观形貌采用日立 FE－SEM 4800 型场发射扫描电子显微镜和日立 SU 8020 型场发射扫描电子显微镜观察；使用 Thermo Escalab 250 型 X 射线光电子能谱仪对样品中的元素形态进行分析，光源为单色 Al Kα($h\nu$ =1 486.6 eV)，功率为 150 W，X 射线束斑直径为500 μm，所测元素的电子结合能均以 C1s (284.8 eV)定标；采用日本岛津 UV－1800 型紫外可见分光光度计检测样品的光催化活性。

1.4　复合材料光催化活性评价

采用 300 W 高压汞灯作为光源，复合物的光催化性能通过光照条件下对甲基橙的降解效率来评价。以去离子水作为空白样，将 20 mg 的光催化剂加入到 50 mL 浓度为 30 mg/L 的甲基橙溶液中，置于光反应器中。光照前，样品先在光反应器暗箱中搅拌 1 h 以达到吸附脱附平衡。光照开始后，每隔 10 min 抽取反应液样品 3 mL，离心分离取上层清液，用 UV－1800 型紫外可见分光光度计测定其溶液在 λ =464 nm 处的吸光度，根据比尔-朗伯定律：

$$C/C_0 = A/A_0 \qquad (2)$$

式中：C_0、C 分别为暗箱吸附后及光降解后溶液中甲基橙的浓度；A_0、A 分别为暗箱吸附后及光降解后溶液的吸光度。

2　结果与讨论

2.1　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料晶体结构

图 2 为 GO 以及不同溶剂热反应时间下所得样品的 XRD 谱图。Hummers 法合成的 GO 的 XRD 谱图，在 11°位置有很强的衍射峰，参考已有文献[13]，证明为 GO 的特征峰。随后将 GO 与 $Ti(OBu)_4$ 溶剂热反应不同时间，其产物 XRD 谱图与锐钛矿 TiO_2 的特征衍射峰(JCPDS No. 21－1272)完全重合，且无其他物质的衍射峰存在。通过比较不同反应时间下所得样品的 XRD 衍射峰强度，表明在较短的时间内，TiO_2 就能以锐钛矿的存在形式结晶完全。在石墨烯负载 TiO_2 复合结构中，没能观察到石墨烯的 XRD 衍射峰，这是由于石墨烯含量较低，且石墨烯的特征峰在 24.5°，容易被锐钛矿(101)晶面 25.3°处的强衍射峰所掩盖。在溶剂热反应过程中，GO 被还原成石墨烯的验证需要借助 XPS 手段来阐述。

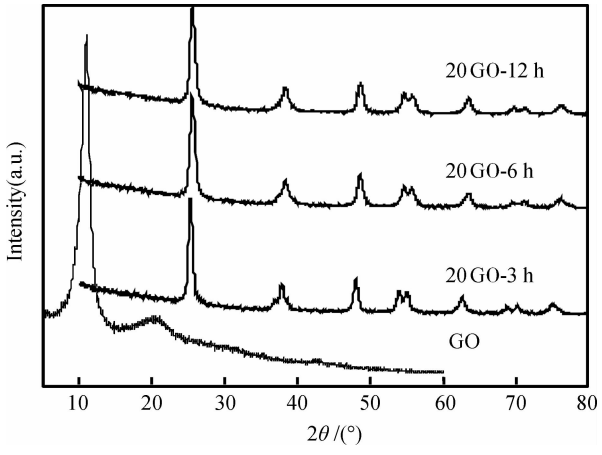


图 2　GO 及不同反应时间下石墨烯/纳米 TiO_2 的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of GO and graphene/nano TiO_2 composites obtained at different reaction times

图 3 为不同 GO 添加量所得石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的 XRD 谱图。样品 4GO－6 h 的 XRD 谱图有锐钛矿型 TiO_2 的特征峰出现，但衍射强度较弱，同时其衍射峰也不尖锐，表明结晶不完全；随着 GO 添加量的增加，样品 10GO－6 h、20GO－6 h 和 40GO－6 h 显现的衍射峰均为锐钛矿的特征衍射峰，且衍射峰强度逐渐增强，复合物中 TiO_2 的结晶愈加完全，GO 的存在促进了 TiO_2 的结晶。溶剂热反应过程中，内部环境高温高压，GO 表面的含氧活性基团被还原转化成水等，水是 $Ti(OBu)_4$ 水解转变成 TiO_2 不可或缺的因素。因此，初始 GO 的含量越高，会促进石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料结构中 TiO_2 锐钛矿的结晶。根据 Scherrer 公式计算不同样品的晶粒尺寸，不同产物的晶粒尺寸见表 2。随着反应时间的延长，TiO_2 纳米晶粒从 20GO－3 h 样品的 9.2 nm 增大到 20GO－12 h 样品的 12.7 nm，锐钛矿晶粒逐渐长大。此外，在相同的溶剂热反应时间下，GO 含量的增加也会使石墨

烯/纳米 TiO_2 复合材料中 TiO_2 的晶粒尺寸有增大的趋势。

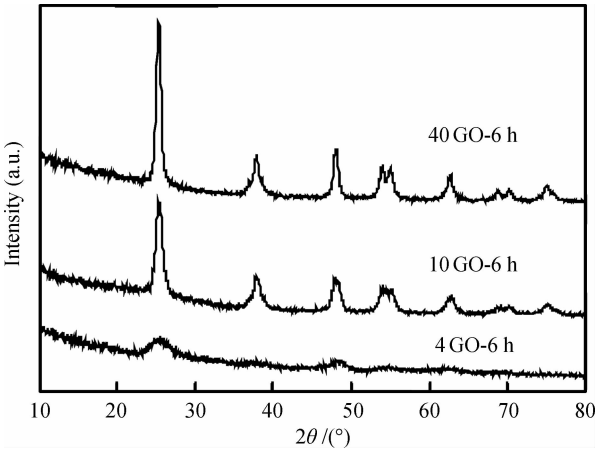


图 3　不同 GO 添加量所得石墨烯/纳米 TiO_2 的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns of graphene/nano TiO_2 composites obtained at different GO ratios

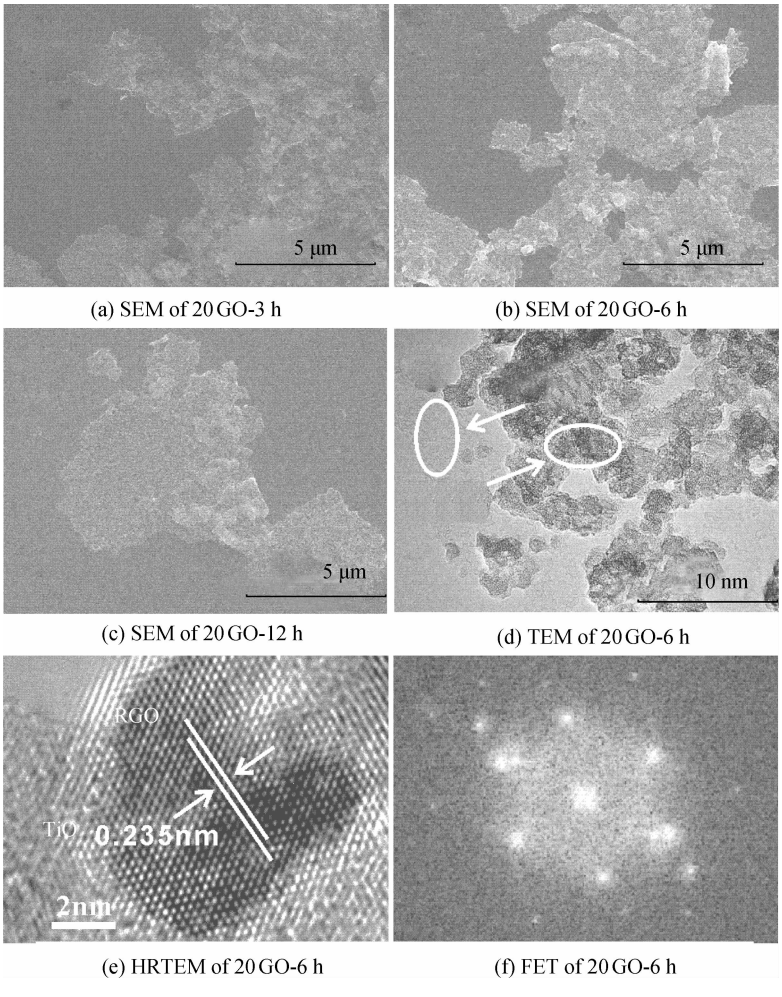
表 2　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料中 GO 质量分数及 TiO_2 锐钛矿晶粒尺寸

Table 2　GO mass fraction and size of TiO_2 anatase particles in graphene/nano TiO_2 composites

Sample	Mass fraction of GO/%	Size of TiO_2 anatase particles/nm
10GO－6 h	1.4	8.1
20GO－3 h	2.8	9.2
20GO－6 h	2.8	9.9
20GO－12 h	2.8	12.7
40GO－6 h	5.6	11.9

2.2　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料微观形貌

图 4 为石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的 SEM、TEM 及傅里叶变换图。图 4(a)、4(b)、4(c)依次对应的是样品 20GO－3 h、20GO－6 h 和 20GO－12 h 的 SEM 图。可见，不同水热反应时间后所制备的3个样品都呈薄片状，其大小尺寸大致为5 μm。



(a) SEM of 20GO-3 h　(b) SEM of 20GO-6 h

(c) SEM of 20GO-12 h　(d) TEM of 20GO-6 h

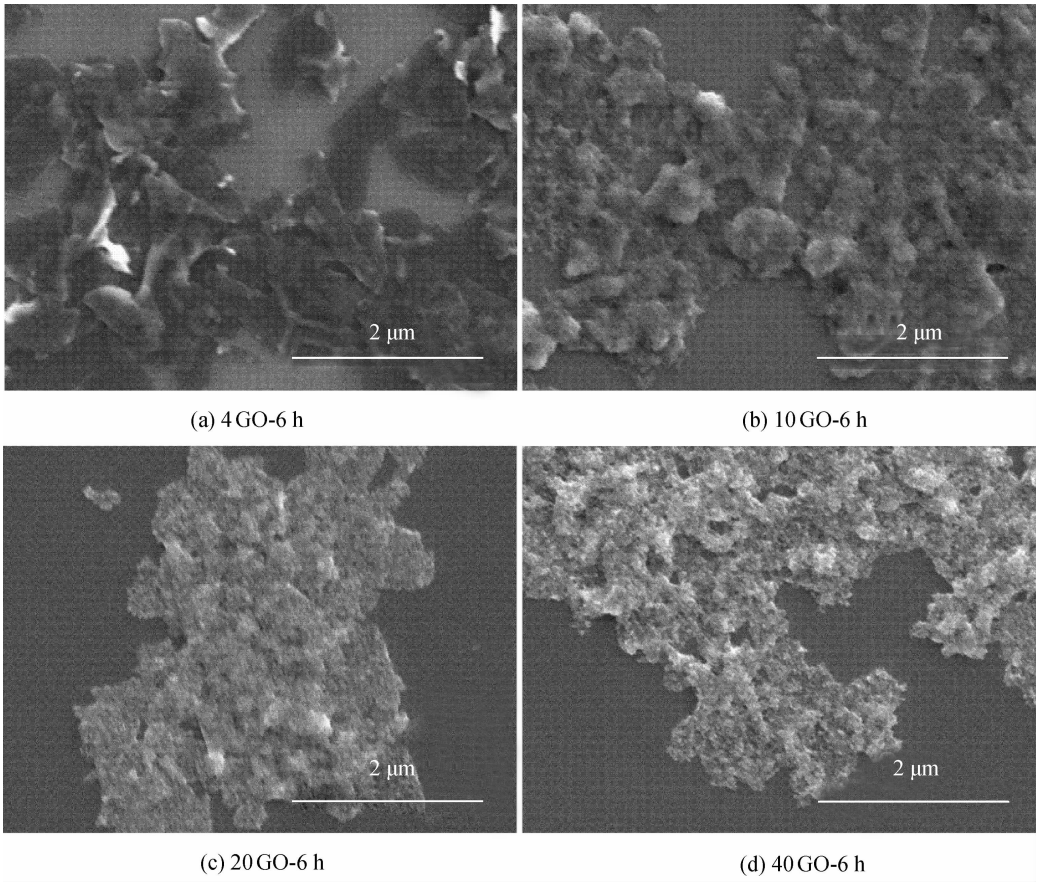
(e) HRTEM of 20GO-6 h　(f) FET of 20GO-6 h

图 4　不同反应时间所得石墨烯/纳米 TiO_2 的 SEM、TEM 和傅里叶变换(FET)图

Fig. 4　SEM, TEM and Fourier transform (FET) patterns of graphene/nano TiO_2 composites obtained at different reaction times

图 4(d)为样品 20GO－6 h 的 TEM 图，由图能够观察到，在石墨烯薄片衬底上有纳米颗粒沉积。在图 4(d)中选择有纳米颗粒的区域，对其进行进一步的高分辨晶格相分析(见图 4(e))，可见，有清晰的晶格条纹出现，其晶格条纹的间距为0.235 nm，对应于 TiO_2 锐钛矿的(001)晶面，对图 4(e)区域进行傅里叶变换得到清晰的衍射斑点(见图 4(f))，证明了该区域的 TiO_2 纳米颗粒结晶良好。通过以上描述，可以证明在石墨烯的表面负载了 TiO_2 纳米颗粒，锐钛矿 TiO_2 颗粒与石墨烯能够很好地结合。

图 5 为不同 GO 添加量所得石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的 SEM 图。图 5(a)、5(b)、5(c)、5(d)依次对应的是样品 4GO－6 h、10GO－6 h、20GO－6 h、40GO－6 h 的 SEM 图。从图中可以观察到，随着初始反应的 GO 含量增加，TiO_2 颗粒在石墨烯表面的稀疏程度逐渐增大。当作为基底的石墨烯含量较低时，TiO_2 颗粒密集地负载在石墨烯的表面形成厚膜(见图 5(a))，随着 GO 含量增加到一定程度后，其 TiO_2 在石墨烯表面负载也相对稀疏。



(a) 4 GO-6 h　(b) 10 GO-6 h

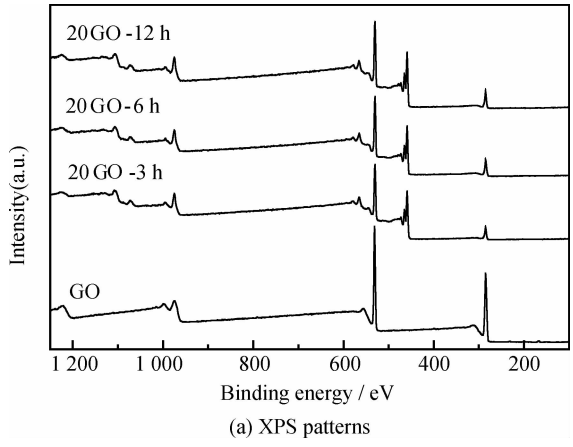
(c) 20 GO-6 h　(d) 40 GO-6 h

图 5　不同 GO 添加量所得石墨烯/纳米 TiO_2 的 SEM 图

Fig. 5　SEM images of graphene/nano TiO_2 composites obtained at different GO ratios

2.3　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的元素形态

图 6(a)为 GO 以及不同溶剂热反应时间下所得的石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的 XPS 谱图。样品 20GO－3 h，20GO－6 h，20GO－12 h 的 XPS 全谱均含有 Ti、O、C 元素，其中 284.6 eV、458.7 eV、530.7 eV 分别是 C1s、Ti2p、O1s 的特征峰。与之相对应的是，GO 的 XPS 谱图中仅含有 C、O 元素。为了更好地揭示溶剂热反应过程中 GO 表面活性基



(a) XPS patterns

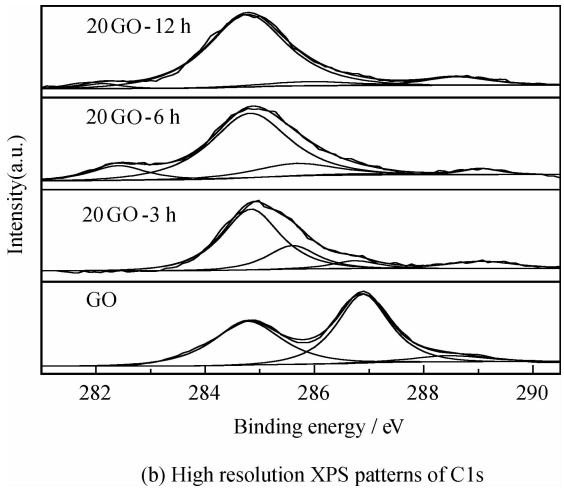


图 6　GO 及不同反应时间所得石墨烯/纳米 TiO_2 的 XPS 谱图

Fig. 6　XPS patterns of the pristine GO and graphene/nano TiO_2 composites prepared at different reaction times

团的变化情况，对 GO 以及样品 20GO－3 h、20GO－6 h、20GO－12 h 的 C1s 进行 XPS 高分辨分析。如图 6(b)所示，通过去卷积拟合，GO 除了在 284.8 eV出现了对称的 sp^2 杂化的 C—C 峰外，还存在大量的环氧基 C—O—C(286.8 eV)和羧基 O=C—OH(288.9 eV)等含氧活性基团[13]。这是因为鳞片石墨经一定程度氧化后所得的氧化石墨，其片层上出现诸多功能基团，使 XPS 谱上出现了一些其他的峰。以 GO 为原料制备的复合结构中，样品 20GO－3 h、20GO－6 h 和 20GO－12 h 的 C1s 中，除了对称的 sp^2 杂化的 C—C 峰依然存在外，其他的活性基团如环氧基等的峰强度急剧下降。随着溶剂热反应时间的延长，石墨烯表面的含氧活性基团逐渐减少，表明 GO 被还原地更加彻底。与此同时，在样品 20GO－6 h 和 20GO－12 h 的 C1s XPS 谱图中 282.3 eV 位置出现了一个峰，这可以归属于 C—Ti 键[18]。石墨烯作为一种碳材料，在溶剂热反应过程中，少量的碳原子进入 TiO_2 锐钛矿的晶格中，产生键合。

2.4　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的拉曼光谱

拉曼光谱作为一种有效的分析手段，可以很好地应用于表征石墨烯平面上碳原子的 sp^2 及 sp^3 杂化情况，以研究其石墨烯表面碳原子的无序排列及缺陷。碳原子 sp^2 平面的拉曼振动峰位于 1 598 cm^{-1} 位置，一般称作 G 带；与之相对应的是位于 1 342 cm^{-1} 位置的 D 带，属于碳原子 sp^3 杂化的拉曼振动峰。通过比较 D 带与 G 带峰强度比，可以间接地表示石墨烯平面的碳原子无序程度[12]。图 7 为 GO、锐钛矿及石墨烯/纳米 TiO_2 的拉曼谱图，如图所示，GO 的 D 带与 G 带强度比是 0.97，经溶剂热反应 6 h 后，样品 20GO－6 h 的拉曼图谱中 D 带与 G 带强度比增大为 1.02，表明石墨烯 sp^2 杂化平面相对变小。结合前面的 XPS 分析结果，GO 经溶剂热反应在被还原成石墨烯的同时，其石墨烯薄片面积变小使得石墨烯边缘的 sp^3 杂化碳原子增多。除此以外，样品 20GO－6 h 在 395 cm^{-1}、513 cm^{-1}、637 cm^{-1} 位置出现了 3 个拉曼峰，对应于锐钛矿的 B_{1g}、A_{1g}、E_g 带的 3 个振动[15]。

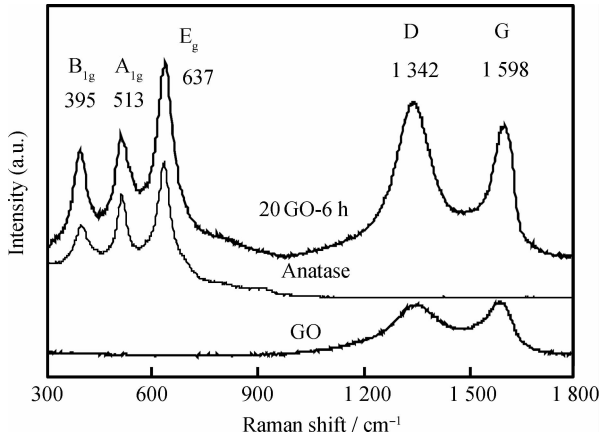


图 7　GO、锐钛矿及石墨烯/纳米 TiO_2 的拉曼谱图

Fig. 7　Raman patterns of GO, anatase and graphene/nano TiO_2 composites

2.5　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的光催化性能

图 8 为紫外光照射下石墨烯/纳米 TiO_2、TiO_2(P25)与石墨烯的光催化性能曲线，如图所示，样品 4GO－6 h、10GO－6 h、20GO－6 h、40GO－6 h 对甲基橙的光催化降解效率逐渐增强。亦即随着石墨烯含量的增加，其复合材料的光催化活性逐渐增强。需要指出的是，单纯的石墨烯基本没有光催化活性，样品 4GO－6 h 的光催化活性要比德固赛公司生产的 TiO_2(P25)弱，如前 XRD 分析所示，这是由于样品 4GO－6 h 中 TiO_2 的锐钛矿结晶不是很完全，影响了光催化活性。除此以外，10GO－6 h、20GO－6 h、40GO－6 h 的光催化活性均比 P25 要优异。

参考已有的文献报道[16,18-19]，石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的光催化增强可归因于 2 个方面：石墨烯具有优良的导电性能，锐钛矿 TiO_2 在紫外光照下产生的光生电子与空穴可以得到有效分离，抑制了载流子的复合，载流子的寿命延长，其光催化活性能够得到增强；此外，石墨烯表面有大量的 π－π 共轭双键，能够很好地将溶液中甲基橙有机

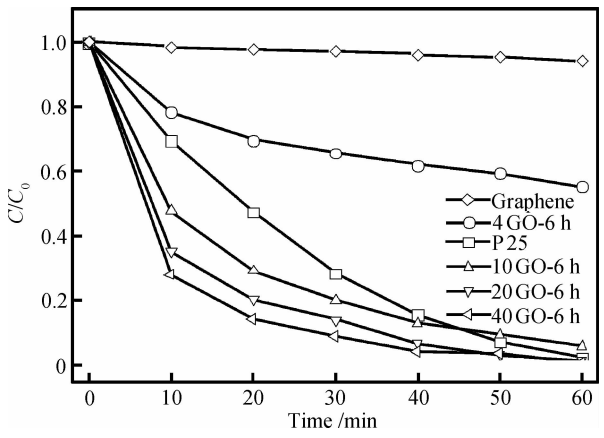


图 8　紫外光照射下石墨烯/纳米 TiO_2、TiO_2(P25)与石墨烯的光催化性能曲线

Fig. 8　Photocatalytic activity curves of graphene/nano TiO_2 composites, TiO_2(P25) and graphene under the UV light irradiation

分子吸附富集到石墨烯的平面上，因此负载在石墨烯表面的锐钛矿 TiO_2 在紫外光下产生的羟基自由基以及光生空穴等能够很好地降解甲基橙。

3　结　论

(1) 采用乙醇溶剂热法，一步合成了石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料；随着溶剂热反应时间的延长，氧化石墨烯(GO)被还原成石墨烯的同时，纳米 TiO_2 颗粒以锐钛矿晶型均匀地在石墨烯的表面生长；GO 的存在，促进了 TiO_2 的结晶。

(2) 基于石墨烯优异的导电性能及吸附性能，石墨烯将有机分子吸附到石墨烯的平面上，锐钛矿 TiO_2 在紫外光照下产生的光生电子与空穴通过石墨烯平面得到有效分离，石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料与纯 TiO_2 相比，具有良好的光催化活性。

参考文献：

[1] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891-2959.

[2] 吴玉程，王　岩，崔接武，等. 一维纳米 TiO_2 的可控合成及其应用的研究进展 [J]. 中国有色金属学报，2011，21(10)：2430-2447.
Wu Yucheng, Wang Yan, Cui Jiewu, et al. Recent advances in controllable synthesis of one-dimensional nanostructured TiO_2 and their applications [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2430-2447.

[3] 余家国，赵修建，赵青南. 掺锡 TiO_2 复合薄膜的制备和光催化性能的研究 [J]. 复合材料学报，2000，18(1)：79-82.
Yu Jiaguo, Zhao Xiujian, Zhao Qingnan. Preparation of Sn-doped TiO_2 composite thin film by sol-gel processing and their photo-catalytic propersities [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 18(1): 78-82.

[4] Sun Z Q, Kim J H, Zhao Y, et al. Rational design of 3D dendritic TiO_2 nanostructures with favorable architectures [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(48): 19314-19317.

[5] 夏畅斌，周付建，陈　圆，等. 溶胶-凝胶法合成 TiO_2/活性炭光催化剂及联用超声技术还原铬(Ⅵ)和铜(Ⅱ)废水 [J]. 复合材料学报，2008，29(6)：102-107.
Xia Changbin, Zhou Fujian, Chen Yuan, et al. Sol-gel preparation of TiO_2/AC photocatalysts and ultrasound reduction of chromium (Ⅵ) and copper (Ⅱ) wastewater [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 29(6): 102-107.

[6] 付乌有，杨海滨，刘冰冰，等. 锐钛矿型 $TiO_2/MnFe_2O_4$ 核壳结构复合纳米颗粒的制备及其光催化特性 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：136-140.
Fu Wuyou, Yang Haibin, Liu Bingbing, et al. Preparation and photocatalytic property of anatase $TiO_2/MnFe_2O_4$ core-shell structure nanoparticles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 136-140.

[7] 于江伟，朱丽英，杨小平，等. 碳纤维负载钐掺杂纳米 TiO_2 复合材料的制备与表征 [J]. 复合材料学报，2010，27(6)：22-25.
Yu Jiangwei, Zhu Liying, Yang Xiaoping, et al. Preparation and characterization of nanocomposite composed of Sm-doped TiO_2 nanoparticles loaded onto carbon nanofibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 22-25.

[8] 张亚南，付乌有，李伊荐，等. CdS/TiO_2 纳米棒阵列复合材料的制备及其光电化学特性 [J]. 复合材料学报，2013，30(2)：99-104.
Zhang Yanan, Fu Wuyou, Li Yixing, et al. Prepration and photoelectroctric characteristics of CdS/TiO_2 compound nano-array [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 99-104.

[9] 王　勇，张　昊，张　军，等. 纳米 TiO_2/再生纤维素复合薄膜的制备及光催化性能 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：35-39.
Wang Yong, Zhang Hao, Zhang Jun, et al. Preparation and photocatalytic activity of nano-TiO_2/regenerated cellulose composite films [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 35-39.

[10] 陈影声，陈　震，陈日耀，等. NiO-TiO_2 同轴纳米纤维的制备及光催化 [J]. 复合材料学报，2011，28(2)：36-41.
Chen Yingsheng, Chen Zhen, Chen Riyao, et al. Preparation and photocatalytic properties of NiO-TiO_2 coaxial nanofibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 36-41.

[11] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.

[12] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(42): 7752-7777.

[13] 张　琼, 贺蕴秋, 陈小刚, 等. 氧化钛/氧化石墨烯复合结构及其光催化性能 [J]. 科学通报, 2010, 55(7): 620-628.
Zhang Qiong, He Yunqiu, Chen Xiaogang, et al. Structure and photocatalytic properties of TiO_2 - graphene oxide intercalated composite [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(7): 620-628.

[14] Bai S, Shen X P. Graphene-inorganic nanocomposites [J]. RSC Advances, 2012, 2(1): 64-98.

[15] Huang X, Yin Z Y, Wu S X, et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications [J]. Small, 2011, 7(14): 1876-1902.

[16] An X Q, Yu J C. Graphene-based photocatalytic composites [J]. RSC Advances, 2011, 1(8): 1426-1434.

[17] Williams G, Seger B, Kamat P V. TiO_2 - graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide [J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1487-1491.

[18] Zhang H, Lv X J, Li Y M, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. ACS Nano, 2010, 4(1): 380-386.

[19] Lee J S, You K H, Park C B. Highly photoactive, low bandgap TiO_2 nanoparticles wrapped by graphene [J]. Advanced Materials, 2012, 24(8): 1084-1088.

[20] Jiang B J, Tian C G, Zhou W, et al. In situ growth of TiO_2 in interlayers of expanded graphite for the fabrication of TiO_2 - graphene with enhanced photocatalytic activity [J]. Chemistry - A European Journal, 2011, 17(30): 8379-8387.

[21] 耿静漪, 朱新生, 杜玉扣. TiO_2 -石墨烯光催化剂制备及引入石墨烯的方法对光催化性能的影响 [J]. 无机化学学报, 2012, 28(2): 357-361.
Geng Jingyi, Zhu Xinsheng, Du Yukou. TiO_2 - graphene photocatalyst: preparation and effect of the introduction of graphene on photocatalytic performance [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(2): 357-361.